

Aqueous pigment d inks for ink jet printers.Patent Number: EP0509109, B1

Publication date: 1992-10-21

Inventor(s): SHEPARD MICHELE ELISE (US); SHOR ARTHUR CHARLES (US); SPINELLI HARRY JOSEPH (US); MA SHEAU-HWA (US); MATRICK HOWARD (US)

Applicant(s): DU PONT (US)

Requested Patent: JP4227668

Application Number: EP19910106007 19910416

Priority Number (s): US19900508145 19900411

IPC Classification: C09D11/00

EC Classification: C09D11/00C2B4

Equivalents: AU7424991, CA2039206, JP2635235B2, US5085698

Cited Documents: US4597794; JP2103274

Abstract

A pigmented ink for ink jet printers which comprises an aqueous carrier medium, and pigment particles dispersed in an AB or BAB block copolymer having a hydrophilic segment and a segment that links to the pigment. The A block and the B block(s) have molecular weights of at least 300. These inks give images having good print quality, water and smear resistance, lightfastness, and storage stability.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19)日本国特許庁 (JP)

(12)特許公報 (B2)

(11)特許番号

第2635235号

(45)発行日 平成9年(1997)7月30日

(24)登録日 平成9年(1997)4月25日

(51)Int.Cl*	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D	PSZ		C 0 9 D 11/00	PSZ
11/02	PTF		11/02	PTF

請求項の数1(全22頁)

(21)出願番号	特願平3-103581	(73)特許権者	330023674 イー・アイ・デュポン・ドゥ・ヌムール・アンド・カンパニー E. I. DU PONT DE NEMOURS AND COMPANY アメリカ合衆国、デラウェア州、ウイルミントン、マーケット・ストリート 1007
(22)出願日	平成3年(1991)4月10日	(72)発明者	シーウーファ・マー アメリカ合衆国ペンシルベニア州19317. チャツズフォード、コンステイテューションドライブ
(65)公開番号	特開平4-227668	(74)代理人	弁理士 高木 千嘉 (外2名)
(43)公開日	平成4年(1992)8月17日	審査官	中島 厚子
(31)優先権主張番号	5 0 8 1 4 5		
(32)優先日	1990年4月11日		
(33)優先権主張国	米国(US)		
前置審査			

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 インクジェットプリンター用の水性顔料入りインク

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 顔料とABまたはBABブロックコポリマーとのプレミックスし次いで顔料を解離して安定化された顔料の粒子および水性キャリヤ媒体からなり、上記ABまたはBABブロックコポリマーのうちの、
(a) Aセグメントが
式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{X})(\text{Y})$
(式中、XはHまたは CH_2 であり、Yは $\text{C}(\text{O})\text{OR}_1$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_2\text{R}_1$ または CN であり、 R_1 は1~20個の炭素原子を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基でありそして R_2 および R_3 は水素もしくは1~9個の炭素原子を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基であり、R₃は1~5個の炭素原子を有するアルキルジラジカルでありそしてR₄は1~20個の炭素原子を有し、場合により1個またはそれ以上のヒドロキルまたはエーテル基を含有するアルキルまたはアクリルモノマー、または

不溶性であり、そして
(b) Bセグメントが
(1) 式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{X})(\text{Y})$
(式中、XはHまたは CH_2 であり、Y'は $\text{C}(\text{O})\text{OH}$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{NR}_2\text{R}_1$ 、 $\text{C}(\text{O})\text{OR}_1\text{NR}_2\text{R}_1$ または $\text{C}(\text{O})\text{OR}_1\text{R}_2$ であり、R₁およびR₂は水素もしくは1~9個の炭素原子を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基であり、R₃は1~5個の炭素原子を有するアルキルジラジカルでありそしてR₄は1~20個の炭素原子を有し、場合により1個またはそれ以上のヒドロキルまたはエーテル基を含有するアルキルジラジカルである)を有するアクリルモノマー、または
(2) 式(1)のアクリルモノマーと、式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{X})(\text{Y})$ (式中、XおよびYはAセグメントで定義した置換基である)を有するアクリルモノマーとのゴボリマーの

2

親水性ポリマーまたはその塩であり、かつBセグメントが少なくとも約300の平均分子量を有しつつ水溶性であり、ただし、Bセグメントがブロックコポリマーの約10~90重量%を構成することを特徴とする、顔料入りインク。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の分野】本発明はインクジェットプリンター用水分性顔料入りインクに関し、さらに詳しく述べて顔料分散剤がアクリル系ブロックポリマーである水分性顔料入りインクに関する。

【0002】

【発明の背景】インクジェット印刷はコンピューターによって発生したような電子信号に応じる情報の記録のための非衝撃方法である。このプリンターでは電子信号はインク小滴を作り出し、これは紙のうろこ基体に付着させられる。インクジェットプリンターは迅速な印刷速度、比較的静かな動作、図式能力および低価格により広く商業的に受け入れられてきた。

【0003】インクジェットプリンターによって作られる印刷画像はたいていの印刷工程におけるように離散ドットから構成されている。従来の染料をベースとしたインクは多くの用途に対して満足すべきものであるとはいっても、色素が紙の繊維中を吸い上げ作用で昇るのでそぎ端を生じて高品質の画像を記録するには適していない。従って特殊紙が使用されない限り画像のドットは高分解能画像を生じるに必要な鮮明な境界を有していない。また、色素の水溶性によって印刷操作後、色素がにじみ出す傾向がある。

【0004】染料をベースとするインクの限界は高品質の多色画像を記録することが所望される時に特に明白となる。色素の選択は容易に利用可能な色素の多くが耐変色性（すなわち、色素が紫外線の照射で薄れていく傾向がある）を欠くかまたは所望の形態を生ずるに十分な溶解度を有していないので制限される。その上、印刷した画像のドットが吸い上げられるかまたにじむという傾向は、高品質の印刷が各印刷色の小さくして、鮮明な輪郭を示す点の形成に依存するものであるために頭を悩ます問題である。染料をベースとするインクに関連した問題のいくつかはコートド紙のような特殊な基体を使用することによってある程度克服したりまたは軽減できることではあるが、なおインクジェット印刷用の改良されたインクが求められるところである。

【0005】水分性顔料分散体は当該技術分野でよく知られており、塗膜、例えば塗料を種々の基体に適用するのに商業的に使用してきた。顔料分散体は一般に非イオン的なまたはイオン的な技法のいずれかによって安定化される。非イオン的技法を使用する時にはこの顔料粒子は水溶性で親水性部分を有し、それが水中に伸展し、エントロピー的または立体的に安定性を付与するポリマー

によって安定化される。この目的に有用な代表的なポリマーにはポリビニルアルコール、セルロース系誘導体、エチレンオキシドフェノールおよびエチレンオキシド/プロピレンオキシドボリマーが挙げられる。非イオン的技法はpH変化またはイオン性汚染に対して敏感ではないが、最終製品が水に敏感であるという多くの応用における主な不利益を有している。従って、インクの用途または同種のものに使用されるならば顔料は水分にさらされるとにじみが出る傾向となろう。

【0006】イオン的技法では、顔料粒子はイオンを含む有するモノマーのポリマー、例えば中和したアクリル酸、マレイン酸またはビニルスルホン酸のポリマーによって安定化される。ポリマーは、電荷二重層メカニズムを通して安定性を付与しており、それによってイオンの反応が粒子の凝聚を阻止する。中和する成分は適用後蒸発する傾向にあるので、ポリマーは次いで水溶性を低下し最終製品は水に感受性がなくなる。

【0007】キャノン社のU.S.特許4,597,794は顔料がイオンの親水性および顔料表面に付着する芳香族疎水性セグメントを有するポリマー中に含まれるインクジェットプリンター用水分性インク分散体を提案している。そこで提案されたランダムポリマー分散媒は分散粒子に対して改良された安定性を与えるものであるが、商業用インクジェットプリンターの増大するニーズに合致すべく更なる改良が望まれている。

【0008】
【発明の要約】本発明は、インクジェットプリンターの増大する要求に合致すべく特に適合した水分性の顔料入りインクを提供するものであり、このインクは水分性のキャリア媒体 (aqueous carrier medium) やびABまたはBA-Bブロックポリマーによつて安定化された顔料粒子からなることを特徴とするものである。ここでこのブロックコポリマーにおいて

(a) Aセグメントは式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{X}) (\text{Y})$ を有するアクリル系モノマーの親水性ホモポリマーまたはコポリマー〔式中、Xは水素またはH₂であり、そしてYはC(O)OR₁、C(O)NR₂R₃またはC(OR₄)₂であり、ここでR₁は炭素原子1~20個を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基であり、そしてR₂およびR₃は水素または炭素原子1~9個を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基である〕であり、該Aセグメントは少なくともほぼ300の平均分子量を有しして水に不溶である；そして

(b) Bセグメントは親水性ポリマーまたはその塩であつて：
(1) 式 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{X}) (\text{Y}')$ を有するアクリル系モノマー〔式中、Xは水素またはH₂であり、Y'はC(O)OH、C(O)NR₂R₃、C(O)OR₄、NR₂R₃またはC(O)OR₄であり、ここでR₂およびR₃は水素または炭素原子の1~9個を有するアル

キル、アリールまたはアルキルアリール基であり、R₄は炭素原子の1~5個を有するアルキルジラジカルであり、R₅は炭素原子の1~20個を有するアルキルジラジカルであって、場合により1個またはそれ以上のヒドロキシルまたはエーテル基を含むものである)からものであるか; または

(2) (1) のアクリル系モノマーと式CH₂=C(X)(Y)を有するアクリル系モノマー【式中、XおよびYはAセグメントで定義した置換基である】とのゴボリマーであり;

該Bセグメントは少なくとも約300の平均分子量を有し、水に可溶であるものとする。

【0009】好ましいAセグメントは、メチルメタクリレート、ブチルメタクリレートまたは2-エチルヘキルメタクリレートのポリマーとコポリマーである。メタクリル酸またはジアルキルアミノエチルメタクリレート(ここでアルキルはメチルからブチルである)のポリマーまたはコポリマーはBセグメントとして好ましい。Bプロックは全ポリマーの1.0~9.0重量%、好ましくは2.5~6.5重量%からなるであろう。顔料インクは一般にほぼ0.1~1.0重量%の顔料を含有しているが選択された顔料、ブロックポリマーおよびインクジェットプリンタ第一次第より多い量の、例えば3.0重量%を含有することができる。

【0010】このインクは非常に安定であり、低い粘度を有し、優れた印刷性、長いクラスティング(外皮形成)時間と有し、そして乾燥後の耐じみ性を提供する。これらは種々のインクジェットプリンタと共に使用され、特に熱インクジェットプリンタでの使用に特に適合している。

【0011】

【発明の詳述】本発明は、一般にインクジェットプリンタおよび特に熱インクジェットプリンタにおける使い方に適した組み合せの特性を有するインクを提供する。インクは貯蔵し印刷し長期にわたって安定であるポリマーによって安定化された顔料粒子の水性分散体である。インクは特殊なインクジェットプリンタの要求条件に適合しており、釣合った光安定性、耐じみ性、粘度、表面張力、高光学濃度および耐外皮形成性を提供する。

【0012】得られた印刷画像は高度の品質であり、個々のドットは鮮明な端を有してまるく、ほとんど表面にじみ、けば立ち、滲み出し(strike through)がないのである。

【0013】(アクリル系ブロックポリマー)

このポリマーは、ABまたはBABコポリマーであって、ここでAプロックは疎水性で顔料を結びつけるのに役立ち、Bプロックは親水性で水性媒体に顔料を分散するのに役立つものである。特定の用途のためにポリマーの選択は選ばれた顔料と水性媒体の如何によって決めら

れる。一般にポリマーはABまたはBABブロックコポリマーであり、ここで

(a) Aセグメントは式CH₂=C(X)(Y)を有するアクリル系モノマーの疎水性ホモポリマーまたはコポリマー【式中、Xは水素またはCH₃であり、そしてYはC(O)OR₁、C(O)NR₂R₃またはCNであり、ここでR₁は炭素原子1~20個を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基であり、そしてR₂およびR₃は水素または炭素原子1~9個を有する

10 アルキル、アリールまたはアルキルアリール基である】であり、該Aセグメントは少なくともほぼ300の平均分子量を有し、水に不溶であるものとし、そして

(b) Bセグメントは親水性ポリマーまたはその塩であって:

(1) 式CH₂=C(X)(Y')を有するアクリル系モノマー【式中、Xは水素またはCH₃であり、Y'はC(O)OH、C(O)NR₂R₃、C(O)OR₁、NR₂R₃またはC(O)OR₄であり、ここでR₂およびR₃は水素または炭素原子の1~9個を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基であり、R₄は炭素原子の1~5個を有するアルキルジラジカルであり、R₅は炭素原子の1~20個を有するアルキルジラジカルであって、場合により1個またはそれ以上のヒドロキシルまたはエーテル基を含むものである】からものであるか; または

(2) (1) のアクリル系モノマーと式CH₂=C(X)(Y)を有するアクリル系モノマー【式中、XおよびYはAセグメントで定義した置換基である】とのゴボリマーであり;

該Bセグメントは少なくともほぼ300の平均分子量を有し、水に可溶であるものとする。

【0014】単数または複数のBプロックは一般に重量で全ブロックポリマーの1.0~9.0重量%、好ましくは2.5~6.5重量%を構成している。

【0015】Aプロックは上記した式を有する少なくとも1つのアクリル系モノマーから製造されたポリマーまたはコポリマーである。R₁、R₂およびR₃基は場合によりヒドロキシル、エーテル、OSi(CH₃)₄基および同様の置換基を含有してもよい。選択することの

40 できる代表的なモノマーには、次のモノマーを包含するがこれに限定されるものではない: メチルメタクリレート(MMA)、エチルメタクリレート(EMA)、ブローピルメタクリレート、n-ブチルメタクリレート(BMAまたはNBMA)、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート(EHMA)、オクチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート(LMA)、ステアリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ヒドロキシルエチルメタクリレート(HEMA)、ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-エトキシンエチルメタクリレート、メタクリロニトリル、2-トリメチルシリ

キシエチルメタクリレート、グリシジルメタクリレート（GMA）、p-トリルメタクリレート、ソルビルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、プロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、フェニルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、アクリロニトリル、2-トメリメチルシロキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、p-トリルアクリレートおよびソルビルアクリレートのモノマーである。好ましいA ブロックはメチルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレートから製造されたホモポリマーおよびコポリマーまたはメチルメタクリレートとブチルメタクリレートとのコポリマーである。

【0016】またA ブロックは親水性モノマー、例えば $\text{CH}_x = \text{C}(\text{X}) - (\text{Y}^1)$ のようなモノマーを包含してもよい。【式中、Xは水素またはメチルであり、Y¹はC(O)OH、C(O)NR₂、C(O)OR、N₂₀R₂、R₂C(OR₁)またはそれらの塩であり、ここでR₁およびR₂は水素またはC₁～C₆アルキル、アリールまたはアルキルアリールであり、R₄はC₁～C₆アルキルジラジカルであり、R₅はC₁～C₆アルキルジラジカルでありこれは溶解度にいくらかの変化を与えるようにヒドロキシルまたはエーテル基を含むことができる。しかしながら、A ブロックを完全に水溶性にするのに十分な親水性モノマーまたはその塩はA ブロック中に存在してはならない。

【0017】B ブロックは上記の式を有する少なくとも1個のアクリル系モノマーから製造したポリマーである。代表的モノマーとしてはメタアクリル酸(MA A)、アクリル酸、ジメチルアミノエチルメタクリレート(DMAEMA)、ジエチルアミノエチルメタクリレート、t-ブチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリルアミド、メタクリルアミド、アクリルアミドおよびジメチルアクリルアミドが挙げられる。メタクリル酸またはジメチルアミノエチルメタクリレートのホモポリマーまた

40 はコポリマーが好ましい。

【0018】酸を含有するポリマーは直接製造されるかまたは重合後除去されるブロッキング基を有するブロッキングされたモノマーから製造される。ブロッキング基の除去後、アクリル酸またはメタクリル酸を生ずるブロッキングされたモノマーの例としては、トリメチルシリルメタクリレート(TMS-MAA)、トリメチルシリルアクリレート、1-ブトキシエチルメタクリレート、1-エトキシエチルメタクリレート、1-ブトキシエチルアクリレート、1-エトキシエチルアクリレート、2-テトラヒドロピラニルアクリレートおよび2-テトラヒドロピラニルメタクリレートが挙げられる。

【0019】B ブロックは他のモノマー、例えばA ブロックに使用されようするモノマーと酸またはアミノ基を含有するモノマーのコポリマーであることができる。酸またはアミノモノマーはB ブロック組成の10～100%の範囲で、好ましくは20～60%の範囲で使用することができます。一般にB ブロック(s)は重量で全ブロックポリマーの10～90重量%、好ましくは25～65重量%を構成する。

【0020】本発明を実施するのに選択されるブロックポリマーは、数平均分子量20,000以下、好ましくは15,000以下、そして典型的には1,000～3,000の範囲の分子量を有している。好ましいブロックコポリマーは各A およびB ブロックに対して数平均分子量500～1,500の範囲の分子量を有している。

【0021】選択される代表的AB およびBAB ブロックポリマーは次のものを含み、ここで挙げられた数値は各モノマーの重合の程度を示す。2本縦線はブロック間の分離を示し、1本縦線はランダムコポリマーを示している。例えば、MMA//MMA/MAA 10//5//7.5は10モノマー単位の長さの分子量10000であるMMAの10ブロックと、MMAの5モノマー単位とMAAの7.5単位を有するMMAとMAAとのコポリマーであるその分子量が1145のB ブロックとを有するAB ブロックポリマーである。

【0022】
【表1】

<u>ABブロックポリマー</u>	<u>分子量</u>
EHMA//EHMA/MAA	
3//3//5	1618
5//2.5//2.5	1700
5//5//10	2840
20//10//10	6800
15//11//22	7040
EHMA//LMA/MAA	
10//10//12	5552
EHMA//MMA//EHMA/MAA	
15//5//5//12	4502
EHMA//MMA//MAA	
5//5//10	2350
5//10//10	2850
EHMA//MAA	
15//5	3400
BMA//BMA/MAA	
5//2.5//2.5	1280
10//5//10	3000
20//10//20	6000
15//7.5//3	3450
5//5//10	2300
5//10//5	2560
BMA//MMA//MAA	
15//15//5	4060
15//7.5//3	3140
10//5//10	2780
MMA//MMA//MAA	
10//5//10	2360
10//5//5	1930
10//5//7.5	2150
20//5//7.5	3150
15//7.5//3	2770

【0023】

【表2】

11

12

<u>ABプロックポリマー</u>	<u>分子量</u>
MMA//EHMA//MAA 5//5//10 10//5//10	2350 2850
BMA//MMA//BMA//MAA 5//5//5//10	2780
BMA//HEMA//MAA 15//7.5//3 7.5//7.5//3 15//7.5//7.5	3360 2300 3750
BMA//BMA//DMAEMA 10//5//10	3700
BMA//BMA//DMAEMA//MAA 10//5//5//5	2635
<u>BABプロックポリマー</u>	
BMA//MAA//BMA//BMA//MAA 5//10//10//5//10	4560
MMA//MAA//MMA//MMA//MAA 5//7.5//10//5//7.5	3290

[0024] 好ましいプロックポリマーは、メチルメタクリレート//メチルメタクリレート//メタクリル酸(10//5//7.5)、2-エチルヘキシルメタクリレート//2-エチルヘキシルメタクリレート//メタクリル酸(5//5//10)、n-ブチルメタクリレート//メタクリル酸(10//5//5//10)、エチルヘキシルメタクリレート//メチルメタクリレート//メタクリル酸(5//10//10)、n-ブチルメタクリレート//2-ヒドロキシエチルメタクリレート//メタクリル酸(5//10//10)、n-ブチルメタクリレート//2-ヒドロキシエチルメタクリレート//メタクリル酸(15//7.5//3)、メチルメタクリレート//エチルヘキシルメタクリレート//メタクリル酸(5//5//10)およびブチルメタクリレート//ブチルメタクリレート//ジメチルアミノエチルメタクリレート(10//5//10)ポリマーである。

[0025] Bプロックを水性媒体に可溶性にするためにBプロック中に含有された酸またはアミノ基のいずれかの導きを調製することが必要である。酸のモノマーの組には有機酸基、例えばモノ、ジ、トリメチルアミン、モル

ホリン、n-メチルモルホリン；アルコールアミン例えばジメチルエタノールアミン(DMEA)、メチルジエタノールアミン、モノ、ジおよびトリエタノールアミン；ビリジン；アンモニウムオキシド；テトラアルキルアンモニウム塩例えばテトラメチルアンモニウムヒドロオキシド；テトラチルアンモニウムヒドロオキシド；アルカリ金属例えばリチウム、ナトリウムおよびカリウム等から選ばれた対応成分で調製することができる。好ましい中和剤には、ジメチルエタノールアミンおよびナトリウムとカリウムのヒドロキシド、特に高熱ジエットプリンターで使用されてインクとして好ましいとされたカリウムヒドロキシドが挙げられる。アミノモノマーの種は、有機酸、例えば酢酸、辛酸、蒜酸、ジメチロールブロビオン酸、ハロゲン例えば塩化物、沸化物および無機物、そして無機酸、例如に硫酸、硝酸等から選ばれる対応成分で調製することができる。また、アミノ基をテトラアルキルアンモニウム塩に変えることも可能である。酢酸および辛酸は好ましい中和剤である。酸基およびアミノ基双方を含むするポリマーである両性ポリマーはそのまままで使用するのがいいのかまたは酸または塩基の過剰のいずれかで中和することもできる。

【0026】ABおよびBA-Bポリマーは段階的重合法、例えばウエブスターのU. S. 特許4,508,880に記載されているようなアニオンまたはグループ移動重合法によって有利に製造することができ、そしてこの特許の顯示を参照によって本明細書に組込むものとする。このように製造されたポリマーは的確に制御された分子量、ブロックサイズおよび大変換い分子量分布を有している。このポリマーは典型的に2以下の分散度、一般に1.0～1.4の範囲内の分散度を有している。分散度はポリマーの重量平均分子量をその数平均分子量で割ったものである。数平均分子量はゲル透過クロトグラフィー(GPC)で測定することができる。また、A BまたはBA-Bブロックポリマーはフリーラジカル重合により生成させることができ、そこで開始単位は2つの異なる温度で重合を開始する2つの異なる部分から構成されている。しかしながら、この方法はブロックポリマーにホモポリマーと結合生成物との混入を引き起こすかもしれない。

【0027】また、ABブロックポリマーは慣用のアニオン重合法を用いて製造することができ、ここではこのポリマーの第1ブロックが形成され、この第1ブロックが完成すると第2のモノマーの流れが開始されて次のポリマーのブロックを生成する。副反応を最小にし、所望の分子量のブロックを生成するように低い反応温度(例えば、0～70°C)がこの場合維持される。

【0028】これらの技術の多く、特にグループ移動重合法では、開始剤は非官能性のものであってもよく、酸グループ(そのままでかまたはブロックされた形で使用される)を含有していてもまたはアミングループを含有していてもよい。まず初めに疎水性のAブロックまたは親水性のBブロックのいずれかが生成される。また、

BABブロックポリマーはまずBブロックの1つを重合させ、次いで疎水性のAブロックを重合させ、次いで第2のBブロックを重合させるアニオン重合またはグループ移動重合法によっても製造できる。

【0029】(顔料)

広くさまざまな有機系および無機系の顔料が、単独または組合せてインクを作ることに選択される。ここで使用される“顔料”という用語は不溶性の着色剤を意味する。顔料粒子はインクジェットプリンター装置、特に通常10～50ミクロンの範囲にある直徑を有する射出ノズルにおいてインクの自由運動を許容するのに充分に小さいものである。また、粒子のサイズは顔料の分散安定性に影響を有しており、これはインクの寿命の全体を通して重要である。微小粒子のブラウン運動は粒子の凝集を防ぐのを助けるであろう。また、最大の色の濃さと光沢のために小さい粒子を使用するのが望ましい。有用な粒子サイズの範囲は約0.005ミクロン～15ミクロンである。好ましくは、粒子サイズは0.005～5ミクロンの範囲に、好ましくは0.005～1ミクロンの範囲にあるべきである。

【0030】選択された顔料は乾いたかまたは湿った形態で使用してよい。例えば、顔料は通常水性媒体中で製造され、生成した顔料は水で湿ったプレスケーキとして得られる。プレスケーキの形態では、乾燥形態における程度まで凝集しない。従って、水で湿ったプレスケーキの形態では乾燥顔料のようなインクを調製する工程で解離の操作など必要としない。有利に選択しうる代表的で商業的な乾燥顔料は次に示す通りである。

【0031】

【表3】

原料商品名	製造業者	カラーインデックス 原料
パーマネントイエロー DHG	ヘキスト	イエロー 12
パーマネントイエロー GR	ヘキスト	イエロー 13
パーマネントイエロー G	ヘキスト	イエロー 14
パーマネントイエロー MC-71	ヘキスト	イエロー 16
パーマネントイエロー CG	ヘキスト	イエロー 17
ハンザイエロー RA	ヘキスト	イエロー 73
ハンザブリリアントイエロー 5GX-02	ヘキスト	イエロー 74
グラマール [®] イエロー YT-858-D	ホイップハ	イエロー 74
ハンザイエロー X	ヘキスト	イエロー 75
ノボバーム [®] イエロー HK	ヘキスト	イエロー 83
クロモフタール [®] イエロー 3G	チバーガイギー	イエロー 93
クロモフタール [®] イエロー GR	チバーガイギー	イエロー 95
ノボバーム [®] イエロー GR	ヘキスト	イエロー 97
ハンザブリリアントイエロー 10GX	ヘキスト	イエロー 98
パーマネントイエロー C3R-01	ヘキスト	イエロー 114
クロモフタール [®] イエロー 8G	チバーガイギー	イエロー 128
イルガジン [®] イエロー 5GT	チバーガイギー	イエロー 129
ホスタバーム [®] イエロー H4G	ヘキスト	イエロー 151
ホスタバーム [®] イエロー H3G	ヘキスト	イエロー 154
L74 1357 イエロー	サンケミカル	
L75 1331 イエロー	サンケミカル	
L75 2377 イエロー	サンケミカル	
ホスタバーム [®] オレンジ GR	ヘキスト	オレンジ 43
バリオゲン [®] オレンジ	B A S F	オレンジ 51
イルガリット [®] ルーピン 4BL	チバーガイギー	レッド 57:1
クインド [®] マジエンタ	モベイ	レッド 122
インドファースト [®] ブリリアント	モベイ	レッド 123
スカーレット		
ホスタバーム [®] スカーレット GO	ヘキスト	レッド 168
パーマネントルーピン FGB	ヘキスト	レッド 184
モナストラール [®] マジエンタ	チバーガイギー	レッド 202
モナストラール [®] スカーレット	チバーガイギー	レッド 207
ヘリオゲン [®] ブルー L 6901F	B A S F	ブルー 15:2

カラーインデックス

顔料

顔料商品名	製造業者	顔料
ヘリオゲン [®] ブルー NBD 7010	BASF	
ヘリオゲン [®] ブルー K 7090	BASF	ブルー 15:3
ヘリオゲン [®] ブルー L 7101F	BASF	ブルー 15:4
バリオゲン [®] ブルー L 6470	BASF	ブルー 60
ホイコフタール [®] ブルー G、IBT-583D	ホイバッハ	ブルー 15:3
ヘリオゲン [®] グリーン K 8683	BASF	グリーン 7
ヘリオゲン [®] グリーン L 9140	BASF	グリーン 36
モナストラール [®] バイオレット R	チバーガイギー	バイオレット 19
モナストラール [®] レッド B	チバーガイギー	バイオレット 19
クインド [®] レッド R6700	モペイ	
クインド [®] レッド R6713	モペイ	
インドファースト [®] バイオレット	モペイ	バイオレット 23
モナストラール [®] バイオレット	チバーガイギー	バイオレット 42
マローン B		
レエイベン [®] 1170	コル、ケミカル	ブラック 7
スペシャルブラック 4A	デグサ	ブラック 7
スターリング [®] NS ブラック	カボット	ブラック 7
スターリング [®] NSX 76	カボット	ブラック 7
チュア [®] R-101	デュポン	***
モグル L	カボット	ブラック 7
B K 8200	パウルウーリッヒ	ブラック 7

*** 注：チュア[®] に対するカラーインデックス顔料表示なし

【0033】水で湿ったブレスケーキの形態で使用することができる代表的な商業的な顔料には、ホーカーフィル[®] ブルーBF-585-P、トルイジンレッドY (C. I. ビグメントレッド3)、クインド[®] マジエンタ (ビグメントレッド122)、マジエンタR V-31 (ビグメントレッド3)、クインド[®] マジエンタ122 (サンケミカルコープ社、シンシナチ、OH)、インド[®] ブリアントスカーレット (ビグメントレッド123、C. I. No. 71145)、トルイジンレッドFB (C. I. ビグメントレッド3)、ウォッチャーニング[®] レッドB (C. I. ビグメントレッド48)、バーマネントルーピンF6B13-1731 (ビグメントレッド184)、ハンザ[®] イエロー (ビグメントイエロー98)、グラマール[®] イエローYT-839-P (ビグメントイエロー74、C. I. No. 11741)、サンライト[®] イエロー17 (サンケミカルコープ社、シンシナチ、OH)、トルイジンイエローG (C. I. ビグ

メントイエロー1)、ビグメントスカーレット (C. I. ビグメントレッド60)、オーリックブラウン (C. I. ビグメントブラウン6)、等がある。ブラック顔料、例えばカーボンブラックは一般に水性ブレスケーキの形では利用されない。

【0034】また、金属または金属酸化物の細かい粒子は本発明を実施するのに使用することができます。例えば、金属および金属酸化物は磁気インクジェットの製造に適している。また、微細な粒子サイズの酸化物、例えばシリカ、アルミニナ、チタニア等が選択される。さらに、微細な金属粒子、例えば銀、鉄、銅、アルミニウムおよび合金が適切な用途のために選択することができると。

【0035】[水性分散媒] 水性キャリヤ媒体は水または水と少なくとも1個の水溶性有機溶媒との混合物である。適当な混合物の選択は特定の作用、例えば所望の表面張力および粘度、選択した顔料、インクジェット顔料インクの乾燥時間およびイン

クが印刷される紙のタイプの要求条件に依存する。選ばれる水溶性有機溶媒の代表例としては、(1) アルコール、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-ブロピルアルコール、イソブロピルアルコール、n-ブチルアルコール、s e c -ブチルアルコール、第三ブチルアルコール、イソブチルアルコール、フルフリルアルコールおよびテトラドロフルフリルアルコール、(2) ケトンまたはケタルアルコール、例えばアセトン、メチルエチルケトンおよびジアセトンアルコール、(3) エーテル、例えばテラドクロランおよびジオキサン、(4) エステル、例えばエチルアセトエーテル、エチルクタクトエーテル、エチレンカーボネートおよびブロビレンカーボネート、(5) 多価アルコール、例えばエチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ブロビレングリコール、テトラエチレングリコール、ポリエチレングリコール、グリセロール、2-メチル-2, 4-ペニンタンジオール、1, 2, 6-ヘキサントリオールおよびオクシジグリコール、(6) アルキレングリコールから誘導された低級アルキルモノマーまたはジエーテル、例えばエチレングリコールモノ-メチル(または-エチル)エーテル、ジエチレングリコールモノ-メチル(または-エチル)エーテル、ブロビレングリコールモノ-メチル(または-エチル)エーテル、トリエチレングリコールモノ-メチル(または-エチル)エーテルおよびジエチレングリコールジメチル(または-エチル)エーテル、(7) 脂肪を含むする環式化合物、例えばピロリドン、N-メチル-2-ピロリドンおよび1, 3-ジメチル-2-アミダゾリジノン、および(8) 硫黄含有化合物、例えばジメチルスルホキシドおよびテラメチレンスルホキシドが選択される。

【0036】水と多価アルコール、例えばジエチレングリコールとの混合物が水性キャリア媒体として好ましい。水とジエチレングリコールの混合物の場合には、水性キャリア媒体として通常約30%水/70%ジエチレングリコールへ約9.5%水/5%ジエチレングリコールを含有している。好ましい比はほぼ6.0%水/4.0%ジエチレングリコールから約9.5%水/5%ジエチレングリコールである。パーセントは水性キャリア媒体の全重量に基づいたものである。

【0037】[インク製造]

インクは、選択された顔料とアクリル系ブロックポリマーを水、水溶性溶媒または水性キャリア媒体でプレミックスし、ついで顔料を解離(テラロキレート)して製造される。場合により分散剤を存在させることができる。アニオン性/非イオン性界面活性剤、例えばダニエルのD isperse A yd W-22とW-28および/または重合系顔料分散剤、例えばロームアンドハース社により製造されたT a m o l S N およびサートマー社により製造されたSMA 1000樹脂がこの目的のために使用することができる。解離(すなわち、分

散)工程は水平型ミニミル、ボールミル、アトリッター中で、または少なくとも1000 p s i の液体圧で混合物を液体ジェット相互作用チャンバー内の多数のノズルを通して水性分散媒中に顔料粒子の均一な分散液を生成させて実施される。

【0038】一般に顔料入りインクのジェットインクは濃縮した形態で製造し、統いて適當な濃度に希釈しインクジェット印刷システムに使用するのが望ましい。この方法は設備からの顔料入りインクのより大量の製造を可能にする。もし顔料分散液が溶媒にて調製されるならば、水でまたは、場合により他の溶媒で適切な濃度に希釈する。もし水中で調製されならば、追加する水または水溶性溶媒で希釈して所望の濃度の顔料分散液をつくる。希釈することによって特定な用途のための所望の粘度、着色、色調、飽和密度(濃度)および印刷被覆面積に合わせる。

【0039】有機顔料の場合に、インクは多くの熱インクジェット印刷用途として全インク組成物の重量ではほぼ30重量%までの顔料を含有するが、一般的にはほぼ0.1~1.0重量%、好ましくはほぼ0.1~5重量%である。もし無機の顔料が選択されるならば、インクは有機顔料を使用する対応したインクよりもより多い重量%の顔料を含有する傾向があり、ある場合にはほぼ7.5重量%のような多量でありますか、これは一般に無機顔料が有機顔料より大きい比重を有するからである。アクリル系ブロックポリマーは全インク組成物の重量でおよそ0.1~2.0重量%の範囲で、好ましくはほぼ0.1~5重量%の範囲で存在する。もしポリマーの量があまりに多くなるとインクの色濃度は許容できない程度低くなる。所望のインク粘度を維持するのが困難となるであろう。もしアクリル系ブロックコポリマー量が不十分に存在しているとすると、顔料粒子の分散液安定性が悪くなるよう作用する。水性キャリア媒体の量は、有機顔料が選ばれる時インクの全重量に基づいてはほぼ7.0~9.9、8重量%、好ましくはほぼ9.0~9.9、8重量%の範囲であり、無機顔料が選ばれる時は2.5~9.9、8重量%、好ましくはほぼ7.0~9.9、8重量%の範囲内にある。他の添加剤、例えば殺生生物剤、保湿剤、キレート剤および粘度調整剤を慣用的目的のためにインクに加えてよい。添加剤の選択または添加剤の組み合わせは選択した添加剤の界面に支配される。場合によっては、他のアクリル系および非アクリル系ポリマーを加えて特性、例えば耐水性および耐にじみ性を改良することができる。これらは溶媒をベースとする乳潤液または水溶性ポリマーであります。

【0040】ジェット速度、小滴の分離長さ、小滴のサイズおよび流れの安定性は大いにインクの表面張力および粘度によって影響される。インクジェット印刷システムを用いる用途に適した顔料入りインクのジェットインクは、約20 d y n e /c m ~約70 d y n e /c m 。

さらに好ましくは30 dyne/cm～約70 dyne/cmの範囲にある表面張力を有すべきである。許容し得る粘度は20 cPよりは大きくなり、そして好ましくは約1.0～約10.0 cPの範囲のものである。インクは広範囲の射出条件、すなわち駆動電圧および熱インクジェット印刷装置についてのバルス幅と、ドロップオーナー-デマンド型の装置がまたは連続式の装置のいずれかのための圧電要素の駆動振動数およびノズルの形状並びにサイズに適合する物理的特性を有する。このインクは長期間の優秀な貯蔵安定性を有し、そしてインクジェット装置をつまらせない。画像記録材料、例えば紙、織物、フィルムなどへのインクの固定化は速やかで確実に行われ、その様部分での印刷ドットはなめらかで、インクの粒が僅かである。印刷したインク画像は鮮明な色調、高密度、優れた耐水性、耐光性を有している。さらにインクはそれが接触しているインクジェット印刷装置の部品を腐食せず、本質的に無臭であり、無毒性で不燃性である。本発明を実施例により更に説明するが、限定されるものではない。

【0041】

【実施例】プロックポリマーは次の手順を用いて製造された。

【製法1】

EHMA//EHMA/MAA、5//5//10酸開始剤、酸プロック第1ポリマーは次の手順を用いて製造された。1リットルフラスコにメカニカル搅拌機、温度計、空素導入口、乾燥管付出口および添加漏斗を備えつけた。800gのテトラヒドロフラン(THF)および10gのp-キシリントラスコに仕込んだ。ついで、触媒のアセトニトリル中のテトラブチルアンモニウムm 30 -クロロベンゾエート1.0モル溶液700mlが加え*

*られた。開始剤の1,1-ビス(トリメチルシリコキシ)-2-メチルプロパン73.0g(0.315モル)が注入された。第1のフィード(フィードI)【アセトニトリル中のテトラブチルアンモニウムm-クロロベンゾエート1.0モル溶液700ml】をスタートさせ、150分にわたって加えられた。第2のフィード(フィードII)【2-エチルヘキシルメタクリレート312.4g(1.58モル)とトリメチルシリルメタクリレート500.0g(3.16モル)】を0分でスタートさせ、50分にわたって加えられた。フィードIIが終了(モナーの9.9%以上が反応した)した後80分経って、第3のフィード(フィードIII)【2-エチルヘキシルメタクリレート312.0g(1.58モル)】をスタートさせ、30分かかるまで加えられた。

【0042】180分経って、メタノール200gと水250gが上記溶液に加えられた。120分還流された。ついで溶媒の1470gとヘキサメチルジシロキサンをストリッピングして取出しながら一方でi-ブロバーナルの670gを加えた。これによりEHMA//EHM 20 A//MAA、5//5//10ポリマーが55%固体で製造された。

【0043】上述のプロックポリマーは次の手順を用いて中和された。

手順A: N,N-ジメチルエタノールアミン 上記のように製造したEHMA//EHMA//MAAプロックポリマーは、このプロックコポリマー溶液にアミンを加え、均一な溶液が得られるまで通常2～3時間搅拌して中和(100%)された。中和後、脱イオン水でほぼ25%固体に戻された。

【0044】

【表5】

成 分	量(グラム)
プロックポリマー	102.5
N,N-ジメチルエタノールアミン	18.7
脱イオン水	102.5
合 計	223.7

固体重量% 25

pH 8.4

【0045】手順B:水酸化カリウム

上記のように製造したEHMA//EHMA//MAAプロックポリマーは、このプロックコポリマー溶液に15%水酸化カリウム水溶液を加え、均一溶液が得られるま

で搅拌して中和(100%)された。中和後、脱イオン水でほぼ25%固体に戻された。

【表6】

成 分	量(グラム)
ブロックポリマー	102.5
水酸化カリウム (15%脱イオン水溶液)	78.6
脱イオン水	42.6
合 計	223.7
固体重量% 25	
pH 8.0	

【0046】(製法2)

MMA//MMA/MAA, 10//5/5, 7のブロックポリマー、分子量2150は次の手順を用いて製造された。3リットルラスコにメカニカル搅拌機、温度計、窒素導入口および添加漏斗を備えつけた。84.5gのテトラヒドロフラン(THF)および2.4gのp-キシレンをラスコに仕込んだ。ついで触媒のアセトニトリル中のテトラブチルアンモニウムクロロベンゾエート1.0モル溶液0.9mlが加えられた。開始剤の1,1-ビス(トリメチルシリキシ)-2-メチルプロベン75.6g(0.326モル)が注入された。第1のフィード(フィードI)(アセトニトリル中のテトラブチルアンモニウムクロロベンゾエート1.0モル溶液0.9ml)をスタートさせ、150分にわたって加えられた。第2のフィード(フィードII)(メチルメタクリレート16.4g(1.64モル)とトリメチルシリルメタクリレート3.87g(2.45モル))を0分でスタートさせ、3.8分にわたって加えられた。フィードIIが終了(モノマーの9%以上が反応した)した後5分経って、第3のフィード(フィードIII)(メチルメタクリレート3.26, 7g(3.27モル))をスタートさせ、3.0分にわたって加えられた。

【0047】400分経って、乾燥メタノールの155gが上記溶液に加えられ、蒸留が始められた。蒸留の第1段階の間に、5.5℃以下の沸点を有する物質32.0gがラスコから除去された。除去されるべきメキシトリメチルシラン(沸点=5.4℃)の理論量は28.0, 0.0gである。蒸留は第2段階の間に続けられ、沸点は7.6℃に上昇した。蒸留の第2段階の間にi-ブロバノールを全量で9.04g加えられた。合計で溶媒の118.1gが除去された。ブロックポリマーは、上記の如くN,N-ジメチルエタノールアミン(手順A)および水酸化カリウム(手順B)を用いて中和された。

【0048】(製法3)

NBMA//NBMA/MAA(10//5/10)のブロックポリマーは次の手順を用いて製造された。1リットルラスコにメカニカル搅拌機、温度計、窒素導入

口、乾燥管付出口および添加漏斗を備えつけた。350gのテトラヒドロフラン(THF)および1.0gのp-キシレンをラスコに仕込んだ。ついで、触媒のアセトニトリル中のテトラブチルアンモニウムクロロベンゾエート1.0モル溶液3.0mlが加えられた。開始剤の1,1-ビス(トリメチルシリキシ)-2-メチルプロベン20.0g(0.086モル)が注入された。第1のフィード(フィードI)(アセトニトリル中のテトラブチルアンモニウムクロロベンゾエート1.0モル溶液3.0ml)をスタートさせ、150分にわたって加えられた。第2のフィード(フィードII)(n-ブチルメタクリレート6.1, 1g(0.43モル)とトリメチルシリルメタクリレート13.6g(0.86モル))を0分でスタートさせ、20分にわたって加えられた。フィードIIが終了(モノマーの9%以上が反応した)した後200分経って、第3のフィード(フィードIII)(n-ブチルメタクリレート12.1, 8g(0.86モル))をスタートさせ、3.0分にわたって加えられた。

【0049】400分経って、乾燥メタノール5.5gが上記溶液に加えられ、蒸留を開始した。蒸留の第1段階の間に、5.5℃以下の沸点を有する物質1.2gがラスコから除去された。除去されるべきメキシトリメチルシラン(沸点=5.4℃)の理論量は0.8gである。蒸留は第2段階の間に続けられ、沸点は7.6℃に上昇した。蒸留の第2段階の間にi-ブロバノールが全量で42.0g加えられた。全量で50.8gの溶媒が除去された。ブロックポリマーは、上記の如くN,N-ジメチルエタノールアミン(手順A)および水酸化カリウム(手順B)を用いて中和された。

【0050】(製法4)

BMA//BMA/MAA, 5//2, 5/5、分子量1500のブロックポリマーは次の手順を用いて製造された。3リットルラスコにメカニカル搅拌機、温度計、窒素導入口、乾燥管付出口および添加漏斗を備えつけた。78.0gのテトラヒドロフラン(THF)および3.6gのp-キシレンをラスコに仕込んだ。つい

で、触媒のアセトニトリル中のテトラブチルアンモニウムクロロベンゾエート 1.0 モル溶液 3.2 ml が加えられた。開始剤の 1.1-ビス(トリメチルシリキシ) -2-メチルプロペニ 144.0 g (0.62 モル) が注入された。第 1 のフィード (フィード I) (アセトニトリル中のテトラブチルアンモニウムクロロベンゾエート 1.0 モル溶液 3.2 ml) をスタートさせ、130 分にわたって加えられた。第 2 のフィード (フィード II) (n-ブチルメタクリレート 220 g (1.55 モル) とトリメチルシリルメタクリレート 4.90 g (3.1 モル)) を 0 分でスタートさせ、40 分にわたって加えられた。フィード II が終了 (モノマーの 99%以上が反応した) した後、30 分経て、第 3 のフィード (フィード III) (n-ブチルメタクリレート 440 g (3.1 モル)) をスタートさせ、30 分にわたって加えられた。

【0051】240 分経て、乾燥メタノール 216 g が上記溶液に加えられ、蒸留が始められた。蒸留の第 1 段階の間に、5.5 °C以下の沸点を有する物質 21.0 g がフ拉斯コから除かれた。蒸留は第 2 段階の間続けられ、沸点は 7.6 °Cに上昇した。i-ブロバノールが全量で 90.0 g 加えられ、蒸留を全量で溶媒の 1.438 g が除去されてしまうまで続いた。このようにして BMA // BMA / MAA 5 // 2.5 / 5 ポリマーが 57.7 % 固体で調製された。ブロックポリマーは、N, N-ジメチルアミノエタノール (手順 A) および水酸化カリウム (手順 B) を用いて製法 1 に記載したように中和された。

【0052】〔製法 5〕

EHMA // MMA / MAA, 5 // 10 / 10 のブロックポリマーは次の手順を用いて製造された。1.2 リットルプラスコにメカニカル搅拌機、温度計、窒素導入口、乾燥管付出口および添加漏斗を備え付けた。325 5 g のテトラヒドロフラン (THF) および 7.9 g の*

* p-キシレンをフラスコに仕込んだ。ついで、触媒のアセトニトリル中のテトラブチルアンモニウムクロロベンゾエート 1.0 モル溶液 4.0 ml が加えられた。開始剤の 1-メトキシ-1-トリメチルシリキシ-2-メチルプロペニ 195.1 g (1.12 モル) が注入された。第 1 のフィード (フィード I) (アセトニトリル中のテトラブチルアンモニウムクロロベンゾエート 1.0 モル溶液 4.0 ml) をスタートさせ、150 分にわたって加えられた。第 2 のフィード (フィード II) (エチルヘキシルメタクリレート 107.9 g (5.54 モル)) を 0 分でスタートさせ、30 分にわたって加えられた。フィード II が終了 (モノマーの 99%以上が反応した) した後、40 分経て、第 3 のフィード (フィード III) (メチルメタクリレート 108.6 g (1.0.9 モル) とトリメチルシリルメタクリレート 177.4 g (1.1.2 モル)) をスタートさせ、30 分にわたって加えられた。

【0053】240 分経て、乾燥メタノール 67.5 g が上記溶液に加えられ、蒸留が始められた。蒸留の第 1 段階の間に、5.5 °C以下の沸点を有する物質 10.50.0 g がフ拉斯コから除かれた。蒸留は第 2 段階の間続けられ、沸点は 7.6 °Cに上昇した。i-ブロバノールが全量で 402.5 g 加えられ、蒸留を全量で溶媒の 50.35 g が除去されてしまうまで続いた。このようにして EHMA // MMA / MAA 5 // 10 / 10 ポリマーが 48.8 % 固体で調製された。ブロックポリマーは N, N-ジメチルアミノエタノール (手順 A) および水酸化カリウム (手順 B) を用いて製法 1 に記載したように中和された。

【0054】〔実施例 1 (黒)〕

次の成分がビーカー中に磁気搅拌機搅拌を行なながら、順番に徐々に加えられた。

〔表 7〕

成 分	量 (重量部)
スペシャルブラック 4A、カーボン 黒色顔料 (デグサ社、アレンダール、N.J.)	40.0
製法 2 で得たポリマー (手順 A で中和した 2.5% 溶液)	32.0
ジエチレングリコール	30.4
脱イオン水	97.6

【0055】搅拌は顔料の凝集塊やかたまりが見えなくなるまで 10 ~ 15 分間続けられた。混合物はミニモーターミル 100 (アイガーマシンナリー社、ベンゼンビル、1 L 60106) に加えられた。粉碎は 4500 r pm で行われた。5 分後、約 1 ml のジメチルアミノエ

タノール (ベンウォルト社、フィラデルフィア、PA 19 102) を用いて pH 7.5 ~ 8.5 に調節された。粉碎は 5.5 分間続けられ、その時点で粒子サイズはブルックヘブン B-90 パーチクルサイザ (ブルックヘブンインスツルメンツ社、ホルツビル、NY 11

74.2)で測定すると167nmであった。分散液を真空下、3M 114A液体フィルターバッグ(3M社、セントポール、MN 55144)で通過された。
【0056】上記の分散液160gを2.5%の中和したポリマー溶液の3.8、4部(上記)、脱イオン水9.1.5部およびジェチレンギコール3.0、1部を用いて希釈した。完成品の黒色インクは上記分散液の7.5部へ20%ジェチレンギコール7.5部を加え3.0分にわたって攪拌して製造された。

【0057】このインクは次のような物理的特性を有し
ていた。
表面張力: 38.0 dynes/cm

* 粘 度: 4.3 cps

pH : 8.1

黒色インクは良好な熱安定性を有し、目視により判断して優れた印刷性を備えていて、これはヒューレットパッカードデスクジェットプリンター(ヒューレットパッカード社、パロアルト、CA、購入)においてきれい且明瞭な黒色特性を示した(表18、19および20参照)。

【0058】【実施例2】

10 黒色ジェットインクは次の手順を用いて製造された。
【表8】

成 分	量(重量部)
ラーベン [®] 1170、カーボンブラック顔料 (コロンビアンケミカル社、 ジェイムスバーグ、NJ 08831)	5
製法2で得られたポリマー (手順Aで中和した2.5%溶液)	1.0
ジェチレンギコール	3.5
脱イオン水	6.5

【0059】上述の成分は実施例1に記載したようにビーカー中でプレミックスされ、約2時間水平ミニミルで分散され、ついで6.0部の水と1.5部のジェチレンギコールで希釈された。ついで仕上りのインクを2ミクロンフィルターフェルトで通過して未分散粒子を除去した。インクは次の物理的特性を有していた。

【0060】

粘 度: 3.3 cps
表面張力: 50.8 dynes/cm
pH : 8.5

粒子サイズ: 110nm(107nm、温度(tem) *

* p.) サイクリング後)

【0061】インクはヒューレット-パッカードデスクジェットプリンター(ヒューレット-パッカード社、パロアルト、CA)上できれいにしかも均一な密度で印刷された。-20°C(4時間)/70°C(4時間)での4サイクル後の分散安定性は非常に良好であった(3ナノメートル変化)。(表18、19および20参照)。

【0062】【実施例3(黒色)】

黒色のジェットインクは次の手順で製造された。
【表9】

成 分	量(重量部)
ラーベン [®] 1170、カーボンブラック顔料 (コロンビアンケミカル社、 ジェイムスバーグ、NJ 08831)	5
製法1で得られたポリマー (手順Bで中和した2.5%溶液)	1.0
ジェチレンギコール	3.5
脱イオン水	6.5

【0063】上述の成分は実施例1に記載したようにビーカー中でプレミックスされ、約2時間水平ミニミルで分散され、ついで6.0部の水と1.5部のジェチレンギコールで希釈された。ついで仕上りのインクを2ミクロ

29

ンフィルターフェルトで通過して未分散粒子を除去した。インクは次の物理的特性を有していた。

【0064】

粘度: 3.2 cps

表面張力: 45.5 dynes/cm

pH: 8.9

粒子サイズ: 107 nm (106 nm、温度サイクリング後)

* 【0065】このインクは優れた熱安定性を有し、ヒューレットパッカードデスクジェットプリンター(ヒューレットパッカード社、パロアルト、CA)上できれいにしかも均一な密度で印刷される。(表18、19および20参照)。

【0066】【実施例4(黒色)】

黒色のジェットインクは次の手順で製造された。

【表10】

成 分	量(重量部)
スペシャルブラック 4A、カーボンブラック 顔料(デグサ社、アレンダール NJ 07401)	5
製法3で得られたポリマー (手順Bで中和した2.5%溶液)	1.0
ジエチレングリコール	8.9
脱イオン水	4.1

【0067】上述の成分は実施例1に記載したようにビーカー内でブレミックスされ、約2時間、水平ミニマルで分散され、ついで5.7、6部の水と1.4、4部のジエチレングリコールで希釈された。ついで仕上りのインクを2ミクロンフィルターフェルトで通過して未分散粒子を除去した。インクは次の物理的特性を有していた。

【0068】

粘度: 3.8 cps

表面張力: 45.1 dynes/cm

pH: 7.7

粒子サイズ: 165 nm (162 nm、温度サイクリング後)

【0069】このインクは優れた熱安定性を有し、ヒューレットパッカードデスクジェットプリンター(ヒューレットパッカード社、パロアルト、CA)上できれいにしかも均一な密度で印刷される。(表18、19および20参照)。

【0070】【対照例1(ランダムポリマー)】

* 同一の化学組成と類似の分子量を有するランダムポリマーが対照例としてラジカル重合で製造された。メカニカル混合機、還流冷却器、窒素導入口、温度計および加熱マントルを備えた4つ口フラスコに2-プロパンノール166 gと2-ブタノン82 gが仕込まれ、還流するようにな加熱された。これにn-デシルメタクリレート1081 g、メタクリル酸463 gおよびn-ドデシルメルカブタン46 gからなる溶液が180分にわたって加えられた。2, 2-アゾビス-(2, 4-ジメチルペレロニトリル)(Vazo 52、デュポン社製造)93 g、2-プロパンノール463 gおよび2-ブタノン232 gからなる第2フィード溶液は第1フィードと同時に、しかも210分かかるで加えられた。添加が終了した後、混合は30分還流しながら続けられた。ポリマー溶液は真空乾燥で90%固体に濃縮された。

【0071】次に水性インクヒブルは次のように製造された。

【表11】

成 分	量(重量部)
ポリマー	25.7
脱イオン水	67.1
N,N-ジメチルエタノールアミン	7.2

【0072】ついで、分散液とインクは次のように製造された。

【表12】

成 分	量 (重量部)
ラーベン® 1170、カーボンブラック顔料 (コロンビアンケミカル社、 ジャイムスバーグ、NJ 08831)	5
対照例1で得られたポリマー (25.7%溶液)	10
ジエチレングリコール	3.5
脱イオン水	6.5

【0073】上述の成分は実施例1に記載したようにビーカー中でブレミックスされ、約2時間、水平ミニミルで分散され、ついで60部の水と2部のジエチレングリコールで希釈された。ついで仕上りのインクを2ミクロンフィルターフェルトで通過して未分散粒子を除去した。インクは次の物理的特性を有していた。

【0074】

粘 度： 3.8 cps
表面張力： 48.9 dynes/cm
pH : 8.7 *

* 粒子サイズ：98nm (103nm、所定時間、サイクル後)

【0075】このインクはブラックコポリマー分散液を用いる実施例において製造されたインクと比較して熱インクジェットプリンター上で不描いで印刷された (表18、19および20参照)。

20 【0076】 [実施例5 (シアン色)]

シアン色インクは次の手順を用いて製造された。
【表13】

成 分	量 (重量部)
ハウコフタール® ブルー G、IBT-583D (ハウパク社、ニューヨーク、NJ)	30
製法2で得られたポリマー (手順Aで中和した25%溶液)	60
ジエチレングリコール	51
脱イオン水	159

【0077】上述の成分は実施例1に記載したようにビーカー中でブレミックスされ、ついでミニモーターミル100 (エイガーマシナリー社、ベンゼンビル、IL 606) 中で0.75mmガラスピースを用い4500 rpmのモータースピードで24分分散された。得られた10%の細かな顔料分散液は真空下、1ミクロンフィルタークロスで通過された。仕上りの分散液は次の物理的特性を有する。

【0078】

粘 度： 5.76 cps
表面張力： 46.9 dynes/cm

pH : 7.8

粒子サイズ：121nm

【0079】この分散液は印刷テストのためにジエチレングリコールと水の10/90ジエチレングリコール/水混合物中で2%インクに希釈された。印刷テストはヒューレットパッカードデスクジェットプリンター (ヒューレットパッカード社、パロアルト、CA) で行われた (表18、19および20参照)。

【0080】 [実施例6 (黄色)]

黄色インクは次の手順を用いて製造された。
【表14】

33

34

成 分

量(重量部)

サンブライト[®] イエロー 17、プレスケーキ
(21.5% 固体、サンケミカル社、シンシナチ、
OH 45232)

209

製法 3 で得られたポリマー
(手順 A で中和した 25% 溶液)

36

SMA[™] 1000樹脂、DMEA で加水分解
(20% 溶液、サートマー社、ウェスト
チェスター、PA 19382)

22.5

脱イオン水

32.2

【0081】 上述の成分は実施例 1 に記載したようにビーカー中にブレミックスされ、4500 rpm のモータースピードで 0.75 mm ピーズを用いてミニモーターミル 100 中で 90 分、分散された。ついでその物質はさらに粒子のサイズを小さるために 7000 ～ 9000 psi (493 ～ 634 kg/cm²) の圧力下で 40 分、ミクロ動化装置 (モデル 110 F、ミクロフレイディクス社、ニュートン、MA 02164) に通過させた。得られた細かい分散液は製法 3 に記載したように調製した 30 部の 2.5% ポリマー溶液と 95 部の水で希釈し、ついで僅かの減圧下、1 ミクロフィルターフロスで通過した。仕上りの 10% 分散液は次の物理的特性を有する。

【0082】

* 粘 度: 6.25 cps

表面張力: 49.8 dynes/cm

pH : 8.92

粒子サイズ: 205 nm

【0083】 この分散液は印刷テストのためにジェチレンギコールと水での 10/90 ジェチレンギコール/水混合物中で 2% インクに希釈した。印刷テストはヒューレットパッカードデスクジェットプリンター (ヒューレットパッカード社、パロアルト、CA) で行われた (表 18、19 および 20 参照)。

【0084】 (実施例 7 (マゼンタ色))

マゼンタインクは次の手順を用いて製造された。

【表 15】

成 分

量(重量部)

サンファースト[®] マゼンタ 122、プレスケーキ
(52.8% 固体、サンケミカル社、シンシナチ、
OH 45232)

38

製法 4 で得られたポリマー
(手順 A で中和された 25% 溶液)

40

ジェチレンギコール

34

脱イオン水

88

【0085】 上述の成分は実施例 1 に記載したようにビーカー中にブレミックスされ、ついで 4500 rpm のモータースピードで 0.75 mm ガラスピーズを用いて 24 分ミニモーターミル 100 で分散された。得られた細かい顔料分散液は僅かな減圧下、1 ミクロフィルターフロスで通過された。仕上りの分散液は次の物理的特性を有している。

【0086】

pH : 9.07

粒子サイズ: 153 nm

【0087】 この分散液は印刷テストのためにジェチレンギコールと水での 10/90 ジェチレンギコール/水混合物中で 2% インクに希釈した。印刷テストはヒューレットパッカードデスクジェットプリンター (ヒューレットパッカード社、パロアルト、CA) で行われた (表 18、19 および 20 参照)。

【0088】 (実施例 8 (マゼンタ色))

マゼンタインクは次の手順を用いて製造された。

粘 度: 6.53 cps

表面張力: 41.1 dynes/cm

50

[表16]

成 分	量(重量部)
サンファースト [®] マゼンタ 122、プレスケーキ (52.8%固体、サンケミカル社、シンシナチ、 OH 45232)	38
製法5で得られたポリマー (手順Aで中和した2.5%溶液)	40
ジェチレングリコール	34
脱イオン水	88

【0089】上述の成分は実施例1に記載したようにビーカー中でブレミックスし、ついで4500 rpmのモータースピードで0.75 mmガラスピースを用いて4分、ミニモーターミル100で分散させた。得られた10%の細かい顔料分散液を減圧下、1ミクロンフィルタークロスで濾過した。仕上りの分散液は次の物理的特性を有していた。

【0090】

粘度: 13.2 cps (30 rpmで測定)

表面張力: 45.8 dynes/cm

pH : 7.6

粒子サイズ: 164 nm

【0091】この分散液は印刷テストのためにジェチレ

*ングリコールと水の混合物での10/90ジェチレングリコール/水混合物中で2%および4%インクになるよう希釈した。印刷テストはインク小滴が感熱メカニズムで発生するヒューレットパッカードデスクジェットプリンター(ヒューレットパッカード社、パロアルト、CA)およびインク小滴が圧電変換器の振動で発生するゼロックス4020カラーアイントジェットプリンター(ゼロックス社、フレモント、CA 94538)によって行われた(表18、19および20参照)。

【0092】【実施例9(マゼンタ色)】

マゼンタインクは次の手順で製造された。

【表17】

成 分	量(重量部)
サンファースト [®] マゼンタ 122、プレスケーキ (52.8%固体、サンケミカル社、シンシナチ、 OH 45232)	38
製法1で得られたポリマー (手順Aで中和した2.5%溶液)	40
ジェチレングリコール	34
脱イオン水	88

【0093】上述の成分は実施例1に記載されたようにビーカー中でブレミックスされ、ついで4500 rpmのモータースピードで0.75 mmガラスピースを用いて24分ミニモーターミル100で分散させた。得られた細かな10%顔料分散液は僅かの減圧下、1ミクロンのフィルタークロスで濾過された。仕上りの分散液は次の物理的特性を有していた。

【0094】

粘度: 27.4 cps (測定、12 rpm)

表面張力: 53.5 dynes/cm

pH : 8.89

40 粒子サイズ: 158 nm
【0095】この分散液は印刷テストのためにジェチレングリコールと水の混合物の10/90ジェチレングリコール/水混合物中に2%インクになるよう希釈した。印刷テストはインク小滴が圧電変換器の振動によって発生するゼロックス[®] 4020カラーアイントジェットプリンター(ゼロックス社、フレモント、CA 94538)で行われた(表18、19および20参照)。

【0096】

【表18】

【分散安定性】

サンプル	前 (nm)	後 (nm)
対照例1	98	103
実施例1	167	198
実施例2	110	107
実施例3	107	106
実施例4	165	162
実施例5	125	118
実施例6	205	211
実施例7	153	163
実施例8	164	148
実施例9	158	151

【0097】注：分散液を4回70°C(4時間)／-20°C(4時間)の温度サイクルに付した。粒子サイズはブルックヘブンB1-90バーチカルサイザー(ブルックヘブンインスツルメント社、ホルツビル、NY 11742)で測定された。

【0098】

【表19】

〔印刷性－実施例印刷性〕

対照例1	不良
実施例1	良好
実施例2	良好
実施例3	良好
実施例4	良好
実施例5	良好
実施例6	良好
実施例7	良好
実施例8	良好
実施例9	良好

【0099】(a) 印刷性はヒューレットパッカードデスクジェット(ヒューレットパッカード社、パロアルト、CA)および/またはゼロックス4020カラーリンクジェットプリンター(ゼロックス社、フレモント、CA 94538)で種々のタイプの紙とフィルムを用い測定した。

(b) 「不良」はしばしばドット(点)なしと噴射によるむらのある印刷を意味する。「良好」は鮮明な線と均一な高密度を有する非常に小さいドットを意味する。

(c) 全てのサンプルは優れた耐光性と良好な耐水性および耐じみ性を有していた。

【1000】

【表20】

〔外皮形成時間 (Crust Time) 〕

サンプル	短期 (a)	長期 (b)	相対湿度/温度
			(c)
対照例 1	60	70	54/23
実施例 1	60		71/22
実施例 2	60	90	54/23
実施例 3	60	90	54/23
実施例 4	60	80	54/23
実施例 5	70	180	30/26
実施例 6	120	300	30/26
実施例 7	60	300	30/26
実施例 8	60	180	30/26
実施例 9	90	300	26/25

【0101】(a) 最初の置き違えたドット。

(b) 第5回の置き違えたドット。

(c) 外皮形成時間は印刷カートリッジが印刷の前に排出（真空で排出）しなりまたは吐出したりできないよう改進したデスクトッププリンターで測定した。

【0102】以下に本発明の要旨ならびに実施様を要約して示す。

1) ABまたはBABブロックコポリマーであって：

(a) Aセグメントは式CH₂=C(X)(Y)を有するアクリル系モノマーの疎水性ホモポリマーまたはコポリマー〔式中、Xは水素またはCH₃であり、そしてYはC(O)OR₁、C(O)NR₂R₃またはCNであり、ここでR₁は炭素原子1～20個を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基であり、そしてR₂およびR₃は水素または炭素原子1～9個を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基である〕であり、該Aセグメントは少なくともは300の平均分子量を有しして水に不溶であり；そして

(b) Bセグメントは親水性ポリマーまたはその塩であって：

(1) 式CH₂=C(X)(Y')を有するアクリル系モノマー〔式中、Xは水素またはCH₃であり、Y'はC(O)OH、C(O)NR₂R₃、C(O)OR₄NR₅R₆またはC(O)OR₇であり、ここでR₂およびR₃は水素または炭素原子の1～9個を有するアルキル、アリールまたはアルキルアリール基であり、R₄は炭素原子の1～5個を有するアルキルジラジカルであり、R₅は炭素原子の1～20個を有するアルキルジラジカルであって、場合により1個またはそれ以上のヒドロキシまたはエーテル基を含むものである〕からのも

のであるか；または

(2) (1)のアクリル系モノマーと式CH₂=C

(X)(Y)を有するアクリル系モノマー〔式中、XおよびYはAセグメントで定義した置換基である〕とのコポリマーであり：

該Bセグメントは少なくとも約300の平均分子量を有し、水に溶けるが、但し、該Bセグメントは該ブロックコポリマーの約10～90重量%を構成するものである。ブロックコポリマーによって安定化された顔料の粒子と、水溶性のキャリヤ媒体からなることを特徴とする顔料入りインク。

2) 該ブロックコポリマーのAセグメントが、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、フェニルメタクリレート、ヒドロキシルエチルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、メタクリロニトリル、2-トーメチルシロキシエチルメタクリレート、グリジルメタクリレート、p-トリルメタクリレート、ソルビルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、フェニルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、アクリロニトリル、2-トーメチルシロキシエチルアクリレート、グリジルアクリレート、p-トリルアクリレートおよびソルビルアクリ

30 3) 粒子と、水溶性のキャリヤ媒体からなることを特徴とする顔料入りインク。

40 2) 該ブロックコポリマーのAセグメントが、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、ブロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、ヘキシルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート、オクチルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、ステアリルメタクリレート、ヒドロキシプロピルメタクリレート、2-エトキシエチルメタクリレート、メタクリロニトリル、2-トーメチルシロキシエチルメタクリレート、グリジルメタクリレート、p-トリルメタクリレート、ソルビルメタクリレート、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブロピルアクリレート、ブチルアクリレート、ヘキシルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、オクチルアクリレート、ラウリルアクリレート、ステアリルアクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、フェニルアクリレート、ヒドロキシプロピルアクリレート、アクリロニトリル、2-トーメチルシロキシエチルアクリレート、グリジルアクリレート、p-トリルアクリレート、p-トリルアクリレートおよびソルビルアクリ

ートからなる群から選ばれた少なくとも1つのモノマーから製造されるホーボリマーまたはコポリマーである前項1記載の顔料入りインク。

〔0103〕3) 該ブロックコポリマーのAセグメントが、メチルメタクリレート、n-ブチルメタクリレートまたは2-エチルヘキシルメタクリレートのポリマーである前項2記載の顔料入りインク。

4) Aセグメントがメチルメタクリレートとn-ブチルメタクリレートのコポリマーである前項3記載の顔料入りインク。

5) 該ブロックコポリマーのBセグメントが、メタクリル酸、アクリル酸、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、t-ブチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリラミド、メタクリルアミド、アクリルアミドおよびジメチルアクリルアミドからなる群から選ばれた少なくとも1つのモノマーから製造されるホーボリマーまたはコポリマーである前項1または3記載の顔料入りインク。

6) 該ブロックコポリマーのBセグメントが、メタクリル酸またはジメチルアミノエチルメタクリレートのポリマーである前項1または3記載の顔料入りインク。

7) 該インクがほぼ0.1~10%の顔料、0.1~20%のブロックコポリマーおよび70~99.8%の水性のキャリア媒体を含有する前項1記載の顔料入りインク。

8) 該インクがほぼ0.1~5%の顔料、0.1~5%のブロックコポリマーおよび90~99.8%の水性のキャリア媒体を含有する前項7記載の顔料入りインク。

9) 該ブロックコポリマーのAセグメントがメチルメタクリレート、ブチルメタクリレートまたは2-エチルヘキシルメタクリレートのポリマーであり、Bセグメントがメタクリル酸またはジメチルアミノエチルメタクリレートのポリマーである前項7記載の顔料入りインク。

10) Bセグメントが該ブロックコポリマーのはば2.5~6.5重量%を構成している前項1または7記載の顔料入りインク。

〔0104〕11) Aセグメントモノマーがメチルメタクリレートであり、Bセグメントがメチルメタクリレ

*トとメタクリル酸のコポリマーである前項1または7記載の顔料入りインク。

12) Aセグメントモノマーが2-エチルヘキシルメタクリレートであり、Bセグメントが2-エチルヘキシリメタクリレートとメタクリル酸のコポリマーである前項1または7記載の顔料入りインク。

13) Aセグメントモノマーがn-ブチルメタクリレートであり、Bセグメントがn-ブチルメタクリレートとメタクリル酸のコポリマーである前項1または7記載の顔料入りインク。

14) Aセグメントモノマーがエチルヘキシルメタクリレートであり、Bセグメントがメチルメタクリレートとメタクリル酸のコポリマーである前項1または7記載の顔料入りインク。

15) Aセグメントモノマーがn-ブチルメタクリレートであり、Bセグメントが2-ヒドロキシエチルメタクリレートとメタクリル酸のコポリマーである前項1または7記載の顔料入りインク。

16) Aセグメントモノマーがメチルメタクリレートであり、Bセグメントはエチルヘキシルメタクリレートとメタクリル酸のコポリマーである前項1または7記載の顔料入りインク。

20) 17) Aセグメントモノマーがブチルメタクリレートであり、Bセグメントがブチルメタクリレートとジメチルアミノエチルメタクリレートのコポリマーである前項1または7記載の顔料入りインク。

18) 水性のキャリア媒体が水と多価アルコールとの混合物である前項1記載の顔料入りインク。

19) 顔料粒子がほぼ0.01~5ミクロンの大きさ

30) を有する前項1記載の顔料入りインク。

20) 表面張力がほぼ3.0~7.0ダイン/センチの範囲にあり、粘度がほぼ1.0~10.0 cP. の範囲にある前項1記載の顔料入りインク。

21) Bセグメントに対する中和剤がある機塩基、アルカノールアミン、アルカリ金属ヒドロオキシおよびそれらの混合物である前項1記載の顔料入りインク。

22) Aセグメントモノマーがn-ブチルメタクリレートであり、Bセグメントがメチルメタクリレートとメタクリル酸のコポリマーである前項1または7記載の顔料入りインク。

フロントページの続き

(72)発明者 ハワード・マトリック

アメリカ合衆国ニュージャージー州

07732. ハイランズ、トウインライツデ

ラス 5ディー

(72)発明者 アーサー・チャーレズ・ショール

アメリカ合衆国ベンシルベニア州19331.

コンコードビル、ピー・オー・ボックス

789

(72)発明者

ハリー・ジョゼフ・スピネツリ
アメリカ合衆国テラウエア州19802. ウ
イルミントン、ロックウッドウツズ、ビ
ングロツクドライブ4604

(72)発明者

ミツチエル・エリーゼ・シェバード
アメリカ合衆国カリフォルニア州92029.
エスコンディド、フェリシタレイン1351

(56)参考文献

特開 平2-103274 (J P, A)
特開 昭56-147863 (J P, A)